



Guided Search

Dynamic Search: Equivalent Patents/Families (File 352)

Records for: pn=jp 74042662

Output

Format: Output as:

Modify

Records 1 of 1 In full Format

□ 1. 5/19/1

001212450

WPI Acc No: 1974-86351V/197450

Polyoxymethylene compsn. contg. aromatic antioxidant - with
high resistance to thermal oxidn. and little tendency to discolouration

Patent Assignee: SUMITOMO BAKELITE CO (SUMB)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 74042662	B	19741116				197450 B

Priority Applications (No Type Date): JP 6114840 A 19610428

Abstract (Basic): JP 74042662 B

The title compsn. contains as antioxidant (i) 0.01-50, pref. 0.1-10 wt. % phenol-formaldehyde resin of novolak type, (ii) 0.01-10, pref. 0.1-5 wt. % cpd. of formula or (iii) 0.01-10, pref. 0.1-5 wt. % cpd. of formula (where R1, R2 and R3, which may be same or different, are 1-40 alkyl).

Title Terms: POLYOXYMETHYLENE; COMPOSITION; CONTAIN; AROMATIC; ANTIOXIDANT; HIGH; RESISTANCE; THERMAL; OXIDATION; TENDENCY; DISCOLOUR

Derwent Class: A21; A25; E14

International Patent Class (Additional): C08G-037/02

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-C03; A05-H02A; A08-A01; E10-E02

Polymer Fragment Codes (PF):

001 012 03& 080 138 140 180 217 223 231 239 247 26- 31- 311 329 331 516
518 541 681 688

Chemical Fragment Codes (M3):

01 H4 M121 M129 M132 M139 M149 M283 M210 M231 M232 M233 M240 M311 M332
M331 M322 M342 M340 G100 M150 M533 H442 H443 H444 Q130 H403 M510 H8
M520 M540 Q621 Q622 Q624 M781 R004 M414 M902

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2001 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

©1997-2001 The Dialog Corporation -

⑤ Int. Cl.
C 08 g 37/02
C 08 g 37/04

⑥日本分類
25(1) D 11
25(1) D 18
25(1) A 231.21

⑦日本国特許庁

⑧特許出願公告

昭49-42662

特許公報

⑨公告 昭和49年(1974)11月16日

発明の数 2

(全5頁)

1

⑩ポリオキシメチレン組成物

審 判 昭39-3066
⑪特 願 昭36-14840
⑫出 願 昭36(1961)4月28日
⑬発明者 佐藤栄男
東京都墨田区吾嬬町西6の
101
同 英一太
東京都練馬区南町4の6260
同 磯崎堅松
東京都墨田区吾嬬町西2の40
⑭出願人 住友ベークライト株式会社
東京都千代田区内幸町1の2の2

2

に対して優れた保護作用を示すが、これを添加した樹脂は空気又は日光に当たると着色して製品の外観を著しく損う欠点があり、又ビスフェノール類例えば、2、6-ジ-第3ブチルフェノールは着色は少ないが酸化に対する保護作用が少ない等の欠点をもつている。

然しながらポリオキシメチレンは上述した特徴を持つている為その用途は従来金属が用いられた分野に迄及ぶ為、更に酸化防止効果の良い新規の酸化防止剤が要求されている。

本発明の目的は熱安定性極めて良好なる而かも空気又は日光の作用によつて着色する事のないポリオキシメチレン組成物を提供する事であり、その目的は、ポリオキシメチレンに、①ノボラツク型フェノール樹脂、又は、②一般式

発明の詳細な説明

本発明は熱安定性極めて良好なる高分子量ポリオキシメチレン組成物に関するものである。

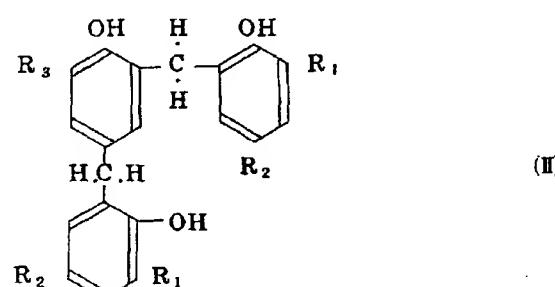
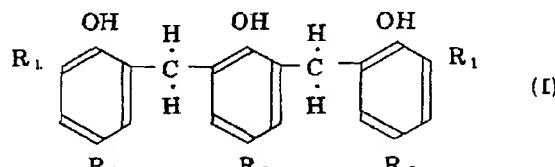
ポリオキシメチレンは機械的性質、寸法安定性、耐溶剤性等の優れた有用なポリマーであるが、一般に熱、酸素、光等の作用によつて分解し易い性質がある。

この様な欠点を改良する為従来より熱安定性の改良方法が研究され、鎖状ポリオキシメチレン分子の末端の水酸基をエステル化又はエーテル化する事によつてその熱安定性は著しく改良される事が知られている。

然しながらこの様な末端基処理を行つたポリオキシメチレンを空気中で加熱すればポリマーの酸化による分解反応が起り、遂には完全に分解消去してしまう。

この為従来より酸化防止剤として芳香族アミン、尿素化合物、フェノール、ビスフェノール類等が用いられ相当の効果が認められているが、その効力は過酷な使用条件に耐える程強力ではない。

これ等の中で芳香族アミン類例えばフェニル- β -ナフチルアミンはポリオキシメチレンの酸化



(但し、式中のR₁、R₂、R₃は炭素数1乃至4のアルキル基を示し、R₁、R₂、R₃は同一であつても異なつてさしつかえない)で表わされる化合物、を配合又は混合する事によつて達成される。

① 本発明に使用されるノボラツク型フェノール樹脂の量は、ポリオキシメチレンに対して

0.01乃至50% (重量) であるが、好ましくは0.1乃至10% (重量) である。ノボラック型フェノール樹脂はポリオキシメチレン中に一様に分散させる事が望しいが、その混合方法は従来より知られている方法例えはノボラック型フェノール樹脂とポリオキシメチレンを乾式混合機で混合するか更にミリングロール、押出機等を用いて混合させる方法又はノボラック型フェノール樹脂を適当な溶剤に溶解し、これにポリオキシメチレン粉末を加えスラリー状となし溶剤を蒸発除去する方法等によつて目的を達する事が出来る。酸化防止剤として使用されるノボラック型フェノール樹脂はフェノール又はクレゾール、キシレノール、モノ置換クロルフェノール、ブチルフェノール、フェニルフェノール等のフェノール誘導体とホルムアルデヒドを原料として公知の方法によつて製造される総てのノボラック型フェノール樹脂である。

② 本発明に使用される前記一般式(I)又は(II)で表わされる化合物は、2、6-ビス(2-ヒドロキシペルジル)-フェノール、2、4-ビス(2-ヒドロキシベンジル)-フェノール、2、4-ビス(2-ヒドロキシ-3-第3ブチル-5-メチルベンジル)-フェノール、2、6-ビス(2-ヒドロキシ-3-第3ブチル-5-メチルベンジル)フェノール等であるが本発明に従つた特に望ましい酸化防止剤は、R₁が第3ブチル基、R₂がメチル基、R₃が水素又はメチル基の化合物で例えは、2、6-ビス(2-ヒドロキシ-3-第3ブチル-5-メチルベンジル)-フェノールである。本発明に使用される一般式(I)又は(II)で表わされる化合物の量はポリオキシメチレンに対して0.01乃至10% (重量) であるが好ましくは0.1乃至5%である。一般式(I)又は(II)で表わされる化合物はポリオキシメチレン中に一様に分散させる事が望しいがその混合方法は従来より知られている方法例えは一般式(I)又は(II)で表わされる化合物を適当な溶剤に溶解しこれにポリオキシメチレン

粉末を加えスラリー状となし溶剤を蒸発除去する方法等によつて目的を達する事が出来る。

本発明にいうポリオキシメチレンとは、繰返し単位が- (CH_2C) -である総ての重合物を示し、5 ポリオキシメチレングリコール、ポリオキシメチレンジカルボキシレート、ポリオキシメチレンジエーテルは総て含まれるものであるが、ポリオキシメチレンジカルボキシレート又はポリオキシメチレンジエーテルを使用する事により本発明による組成物の効果を充分に発揮する事が出来る。

この様にして製造された組成物はポリオキシメチレンの酸化に対する抵抗性を著しく改良し、而かも他の酸化防止剤例えはフェニル- α -ナフチルアミン尿素化合物等の様に熱又は空気の作用によつて着色する事が少ないので極めて安定なポリオキシメチレン組成物を得る。

本発明の組成物はフィルム、繊維、フライメントシート、棒管、テープ、その他の押出成型、射出成型、吹出成型に使用して極めて良好な熱安定性を付与する事が出来る。

尚、上記組成物中に顔料、充填剤、酸化防止剤、その他ポリアミドの如き添加剤を加えても前述した本発明の効果は何等妨げられるものではなく、本発明の組成物に含まれるものである。

実施例 1

フェノール94gと37%ホルマリン65g、10%塩酸8ccを混合し、98乃至100°Cで1時間反応させた後減圧脱水して得られたノボラック樹脂をメタノールに溶解し、これにポリオキシメチレンジアセテートを加え攪拌しスラリー状にしてから、減圧で40°Cに加熱しメタノールを除去した試料及び比較としてフェニル- α -ナフチルアミン、2、6-第3ブチルバラクレゾールを同様の方法で添加した試料の222°Cに於ける誘導期間(加熱減量が認められない時間)と加熱減量曲線より求めた分解速度恒数K222をスプリングバランスを用いて測定した結果は第1表の通りであつた。

第 1 表

添 加 量	0.1 %		1 %		5 %	
	K 2 2 2	誘導期	K 2 2 2	誘導期	K 2 2 2	誘導期
ノボラツク型フェノール樹脂	0.75	0分	0.42	2分	0.31	5分
フェニル- β -ナフチルアミン	0.92	0	0.50	0	0.37	0
2-ジ-tert-ブチルクレゾール	1.07	0	0.64	0	0.52	0

(註: 使用したポリオキシメチレンジアセテートはK 2 2 2 = 1.9
誘導期 = 0分であつた)

実施例 2

前記実施例1に使用したノボラツク型フェノール樹脂の粉末をポリオキシメチレンジアセテート粉末の2%添加し、乾式混合機で充分に混合してから、シングルスクリュー押出機で押出し切断してペレットを製造した。かくして得られたペレットを用いて190℃で厚0.1mmのフィルムを圧縮成型しこれを100℃に加熱し重量変化を測定した。この結果を同様の方法でN.N-ジフェニルビドラジンを2%添加した試料と比較すれば第2表の通りであつた。

15 チレンジアセテートに混合し、スプリングバランスを用いて222℃に於ける熱分解恒数及び誘導期間を測定した結果第3表の通りであつた。

第 3 表

添加量	0	0.1 %	1 %	5 %
K 2 2 2	1.9	0.73	0.44	0.29
誘導期間	0	0	6分	10分

25

実施例 4

フェノール40g、 α -ポリオキシメチレン8.9g、水酸化カルシウム0.01g、ブタノール30gを混合し、130℃で1.5時間反応させた。30 次に蔥酸0.24gを加え更に2時間還流しながら遂次縮合水を除去しながら反応し減圧下で脱溶媒して、オルト配向性ノボラツク樹脂を製造した。この様にして得られたノボラツク樹脂を実施例1と同様の方法で高分子量ポリオキシメチレンジアセテートに対して0.1% 1% 5%の割合で混合して得られた組成物の222℃に於ける誘導期間及びこの温度に於ける加熱減量曲線より求めた分解速度恒数K 2 2 2を実施例1と同様の方法で求めた。この結果をジ- β -ナフテルパラフェニレンジアミンを同様に添加した組成物と比較すれば第4表の通りであつた。

第 2 表

添 加 剂	1週間後の重量減少	2週間後の重量減少
ノボラツク型フェノール樹脂	4.9 %	6.1 %
N.N-ジフェニルビドラジン	7.1	10.8
無添加	6.7	24.3

実施例 3

バラクレーズール110g、3.7%ホルマリン63g、蔥酸5gを混合し98乃至100℃で2時間反応させた後、減圧脱水して製造したノボラツク樹脂を実施例1と同様の方法でポリオキシメ

第 4 表

添 加 量	0.1%		1%		5%	
	K 2 2 2	誘導期	K 2 2 2	誘導期	K 2 2 2	誘導期
オルト配向性ノボラツク樹脂	0.66	0分	0.39	3分	0.28	5分
ジ- β -ナフチルバラエニレンジアミン	0.81	0分	0.44	0分	0.37	0分

(註: 使用したポリオキシメチレンジアセテートは K 2 2 2 = 2.3 誘導期 = 0 分であつた。)

実施例 5

高分子量ポリオキシメチレンジアセテート、粉末 100部に 2.6-ビス(2ヒドロキシベンジル)エノールの 1%メタノール溶液 400部を加えスラリー状にして充分攪拌し、減圧乾燥した試料について、スプリングバランスを用いて * 5表の通りであつた。

* 222℃に於ける加熱分解速度恒数 K 2 2 2 及び誘導期間(加熱減量が零の時間)を測定した。比較の為フエニル- β -ナフチルアミン及び 2.6-第三ブチルバラクレゾールを同様の方法で添加した試料についても同様の試験を行つた結果は第

第 5 表

添 加 量	0.1%		1%		2%		着色
	K 2 2 2	誘導期	K 2 2 2	誘導期	K 2 2 2	誘導期	
2.6-ビス(2ヒドロキシベンジル)エノール	0.77	0分	0.44	2分	0.29	4	白色
フエニル- β -ナフチルアミン	0.96	0	0.67	0	0.33	0	黒色
2.6-第三ブチルバラクレゾール	1.29	0	0.88	0	0.64	0	白色

(註: 使用したポリオキシメチレンジアセテートの K 2 2 2 は 1.9 誘導期間は 0 であつた。)

実施例 6

高分子量ポリオキシメチレンジアセテートの粉末 100部に 2.6-ビス(2ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)エノール粉末 20部を乾式混合機で充分に混合してからミリングロールを用いて 200℃で 15 分間混練した。この様にして得られたシートを切断し

35 ベレット状にしてから 190℃で厚さ約 0.1mm のフィルムを成型しこれを 100℃に加熱し重量変化及び着色の程度を観察した。この結果を同様の方法で N-ベンゾイル-N'-N'-ジフエニルヒドラン 20部を添加したポリオキシメチレンと比較すれば第 6 表の通りであつた。

第 6 表

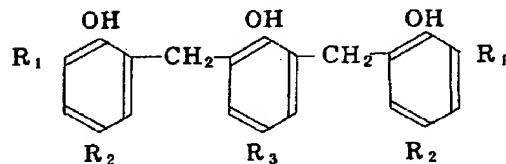
添 加 剤	1週間後		2週間後	
	重量減少	着 色	重量減少	着 色
2,6-ビス(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5メチルベンジル)-フェノール	3.2%	白 色	5.6%	白 色
N-ベンゾイル-N',N'-ジフェニルヒドラジン	6.7%	淡褐色	9.9%	褐 色
無添加(対照)	6.8%	白 色	22.1%	白 色

⑤特許請求の範囲

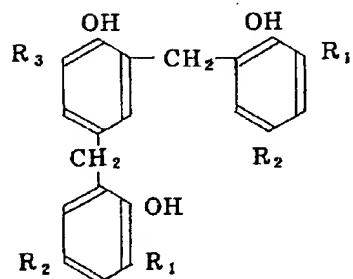
1 ノボラック型フェノール樹脂を含有する事を特徴とするポリオキシメチレン組成物。

2 一般式

(但し、式中のR₁, R₂, R₃は炭素数1乃至4のアルキル基を示し、R₁, R₂, R₃は同一であつても異なつてもさしつかえない)で表わされる化合物を含有する事を特徴とする高分子量ポリオキシメチレン組成物。



又は



20 ⑤引用文献

特公 昭33-491

特公 昭34-5439

米国特許 2871220